

ESTRATEGIAS MULTIDISCIPLINARES PARA LA IDENTIFICACIÓN Y ASIGNACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE ESPECIES EN MECANISMOS DE REACCIÓN: HIDROGENACIÓN DE ACETONITRILO SOBRE PLATINO.

Lautaro Vogt^{A,B}

- A. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral - CONICET, S3000GLN Santa Fe, Argentina*
B. Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL), PRELINE-FIQ, Universidad Nacional del Litoral – CONICET, S3000AOM Santa Fe, Argentina

Área: Ciencias Exactas

Sub-Área: Química

Grupo: X

PALABRAS CLAVE: FTIR, DFT, AMINAS

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las herramientas experimentales fundamentales para la investigación de catalizadores sólidos, ya que permite la identificación selectiva y el seguimiento de especies superficiales tanto para el estudio de reacciones que ocurren en la interfase gas/sólido como líquido/sólido. Transiciones vibracionales pueden correlacionarse con movimientos vibratorios específicos mediante la inspección de las frecuencias de transición. En particular, la región de la huella digital ofrece una gran cantidad de información estructural. A partir de la identificación de estos modos vibratorios, se pueden extraer conclusiones sobre las conformaciones estructurales específicas presentes en las moléculas.

Sin embargo, debido a que en la superficie del catalizador están presentes diversas especies que incluyen reactivos, intermediarios, espectadores, productos principales y productos secundarios; existe una proporcionalidad entre la gran cantidad de información que proveen los espectros experimentales y la complejidad en el análisis de los mismos. Por lo tanto, los cálculos mecánicos cuánticos se convierten en herramientas de gran utilidad para ayudar en la identificación y asignación de señales. Este trabajo se focaliza en la síntesis de aminas, compuestos químicos de gran importancia industrial debido a su utilización en una gran cantidad de aplicaciones, tales como la manufactura de medicamentos, polímeros, textiles y agroquímicos, entre otras. Existen dos rutas de síntesis mayormente utilizadas para producir estos compuestos: mediante la aminación de alcoholes o carbonilos; mediante la hidrogenación de nitrilos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). Estas rutas producen una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. Específicamente, el mecanismo de reacción para la formación de aminas primarias a partir de nitrilos es propuesto como una hidrogenación por etapas, las cuales incluyen a una gran variedad de intermediarios posibles. Estos intermediarios han sido propuestos sobre la base del análisis e identificación de los productos de reacción y de estudios empleando técnicas de superficies bajo condiciones de ultra-alto vacío. Sin

embargo, la identificación de especies reactivas en condiciones de reacción o similares a éstas es un desafío pendiente en la búsqueda científica.

OBJETIVOS

En este contexto, el objetivo del presente trabajo se centra en la combinación de técnicas avanzadas de espectroscopia de vibración molecular y modelado teórico basado en cálculos de primeros principios para contribuir al entendimiento de los procesos superficiales que sufren los reactivos, intermediarios y productos de la reacción de hidrogenación de acetonitrilo (AN) sobre catalizadores de Platino para la producción de aminas.

METODOLOGIA

Espectroscopia infrarroja en transmitancia:

Se investigó la adsorción e hidrogenación de acetonitrilo sobre un catalizador de platino soportado. El catalizador de 5% p/p de Pt soportado sobre γ - Al_2O_3 (Engelhard, 200 m^2/g) se preparó mediante impregnación por humedad incipiente empleando una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich). El sólido impregnado se calcinó a 673 K (5 K/min, 2h) y fue reducido a 673 K (5 K/min, 2 h) en H_2 puro (80 ml/min). El tamaño medio de partículas determinado por TEM fue de 1,76 nm.

Se adquirieron espectros de infrarrojo in situ (FTIR) resueltos en el tiempo. Se emplearon pastillas auto-soportadas del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 20 mg ($d=13$ mm), las cuales fueron colocadas en una celda de transmitancia calefaccionada, con ventanas refrigeradas de NaCl. La celda se conectó a un sistema de evacuación y distribución de gases. Se recogieron espectros en modo de transmitancia empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 equipado con un detector MCT criogénico. Las experiencias en transitorio se monitorearon en modo Rapid Scan (1 espectro/ 0,3 s).

El catalizador fue sometido al siguiente pretratamiento de activación dentro de la celda: (i) calentamiento (10 Kmin^{-1}) bajo flujo de H_2 ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta 723 K (15 min), (ii) evacuación (presión base = 10^{-6} torr, 15 min), (iii) enfriamiento bajo vacío hasta 313 o 333 K. Luego del pretratamiento, se inyectaron pulsos CH_3CN o CD_3CN (Sigma-Aldrich) dentro de la celda hasta saturar la superficie (15 min). Seguidamente, se evacuó la celda (15 min) y llenó con H_2 (400 torr) a temperatura constante (313 o 333 K), adquiriendo espectros IR durante todo el proceso.

Modelado teórico - Cálculos de primeros principios:

Los cálculos de DFT periódicos se basaron en ondas planas (PW) según está implementado en el código VASP. Las interacciones electrón-ion fueron descritas a través de pseudopotenciales, mientras que los electrones de valencia se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión PBE. La parametrización de los puntos k de la zona de Brillouin se basó en la grilla de Monkhorst-Pack. Una grilla de puntos k de (7x7x1) fue utilizada. La adsorción de las diferentes especies fue investigada sobre una superficie de Pt(111), la cual fue modelada por una supercelda de (3x3) con 5 capas de metal. Todos los cálculos fueron llevados a cabo con un vacío de 10 Å. Una molécula de la especie de interés fue considerada por celda unidad, estudiándose todos los sitios de alta simetría. Para

las relajaciones, las tres últimas capas metálicas se mantuvieron fijas a la distancia calculada de primeros vecinos correspondiente al material masivo, mientras que todas las demás fueron optimizadas, al igual que la molécula. El criterio de convergencia se logró cuando las fuerzas totales fueron menores a 0.02 eV/Å. Las frecuencias vibracionales teóricas se obtuvieron implementando las mismas condiciones de cálculo indicadas previamente bajo la aproximación de estado sólido para cada especie que pudiera ser intermediario de reacción. De esta forma se asignaron gráficamente los modos vibracionales correspondientes a cada frecuencia armónica.

RESULTADOS

La estrategia desarrollada para dilucidar las especies participantes consiste en combinar la información obtenida de técnicas experimentales y teóricas, debido a su conocida complementariedad. Más específicamente, la adquisición de espectros resueltos en el tiempo y el empleo de técnicas de modulación (MES) en combinación con algoritmos de procesamiento (PSD) permiten seguir la evolución de las especies durante una reacción y, por lo tanto, confirmar si se trata de reactivos, intermediarios o productos acumulados.

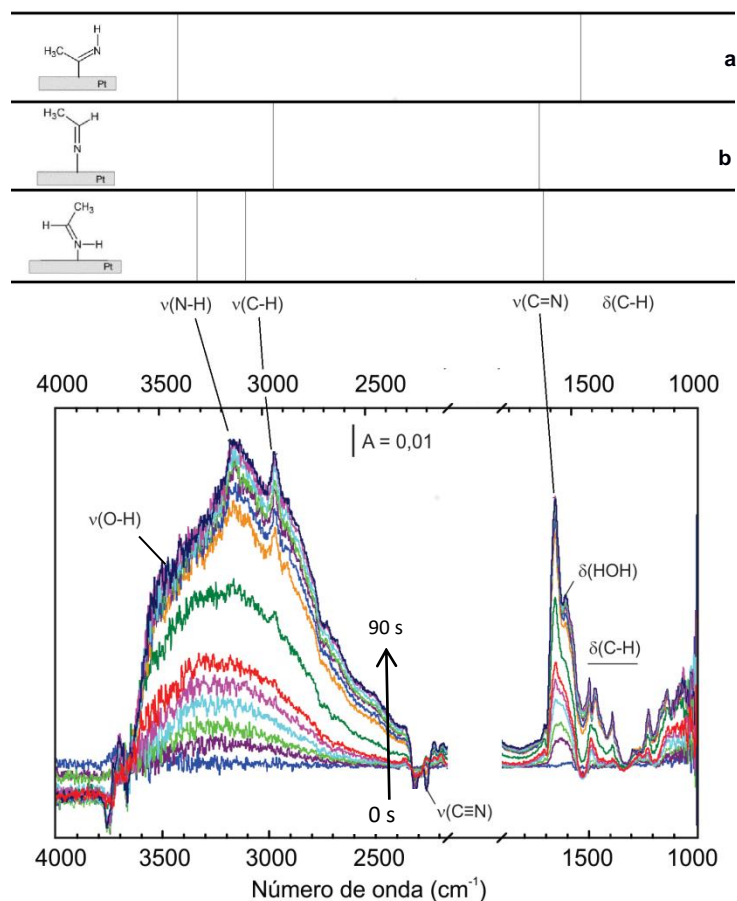


Figura 1. Superior: Espectros vibracionales provenientes del modelado teórico. Inferior: Espectros IR a tiempos seleccionados luego de incorporar H₂ a CD₃CN pre-adsorbido sobre Pt/Al₂O₃. P_{H₂} = 200 Torr, T = 60 °C.

Adicionalmente, el empleo del modelado teórico basado en cálculos de primeros principios permite proponer nuevas especies y/o re-confirmar la existencia de alguna especie observada experimentalmente. Además, el modelado atómico permite obtener información complementaria para definir el mecanismo de reacción: energías de adsorción, formación de enlaces químicos y análisis cinético (energías de activación) de los diferentes pasos de reacción.

Con el objetivo de ejemplificar esta estrategia se desarrollan los resultados de la reacción de hidrogenación de CD_3CN . Este experimento presenta la ventaja de permitir observar directamente las señales formadas por incorporación de H a la molécula deuterada sin la interferencia de modos correspondientes al CH_3 (cabe aclarar que los experimentos empleando $\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}_2$ mostraron resultados equivalentes). En la Figura 1 se presentan espectros IR a tiempos seleccionados durante la reacción de CD_3CN e H_2 . Adicionalmente, se muestra un esquema de tres de las especies superficiales modeladas por DFT, las cuales corresponden a los posibles ataques del primer y segundo átomo de H a la molécula de AN, y, sus correspondientes modos vibracionales.

En la parte inferior de la Figura 1 se puede observar la evolución de las señales espectroscópicas a diferentes velocidades e intensidades relativas, las cuales corresponden a las distintas especies presentes en la superficie del catalizador. Al modelar los intermediarios probables se comprobó que las bandas características de algunos de estos se corresponden con la información experimental. A partir de esta correlación se concluyó que al entrar en contacto el H_2 con el catalizador surge una banda a 1658 cm^{-1} , la cual se asigna al modo $\nu(\text{C}=\text{N})$ de una especie hidrogenada, muy probablemente imina (espectro c en la Figura 1). De forma levemente anticipada se desarrollan dos señales a 2970 cm^{-1} correspondientes a un modo $\nu(\text{C}-\text{H})$ y una banda ancha, superpuesta con la banda de OH superficiales, a 3160 cm^{-1} asignada al estiramiento N-H. Las velocidades relativas entre estas dos señales permitirían asignar, en el mecanismo de reacción, si el primer átomo de H se enlaza con el C o con el N del AN. Es decir, si el intermediario correspondiente a la entrada del primer H es el expuesto en el espectro b o c de la Figura 1. Sin embargo, debido a la gran proximidad en la evolución temporal de las señales aún no se pudo arribar a una prueba definitiva sobre este hecho. Diversos cálculos, todavía en proceso, y experimentos complementarios (entre los cuales se resalta la utilización de un microrreactor de fase líquida en modo *in-situ* operando), arrojan resultados preliminares prometedores para resolver esta y otras dudas sobre el mecanismo de reacción.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7^o ed., Vol. 2, VCH Verlag, Weinheim, 2007, p.1.

C. de Bellefon, P. Fouilloux, Catal. Rev. 36 (1994) 459.

J. von Braun, G. Blessing, F. Zobel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1923) 1988.

H. Greenfield, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 6 (1967) 142.

Y. Huang, W.M.H. Sachtler, App. Catal. A: Gen. 182 (1999) 365.

P. Schäringer, T.E. Müller, J. Lercher. J. Catal. 253 (2008) 167.

Aguirre A., Berli C., Collins S., Catal. Today (2016).

Aguirre A., Kler P., Berli C., Collins S., Chem. Eng. Journal 243 (2014) 197-206.